

T S4/5/1

4/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002542581

WPI Acc No: 1980-60606C/198035

**copper phthalocyanine dye solns. - with low electrolyte content, for dyeing paper**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: GROLL M; MULLER F

Number of Countries: 008 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2904928	A	19800821				198035 B
EP 14407	A	19800820				198035
JP 55106262	A	19800814				198039
US 4282000	A	19810804				198134
EP 14407	B	19811028				198145
DE 3060054	G	19820107				198202
CA 1142709	A	19830315				198315

Priority Applications (No Type Date): DE 2904928 A 19790209

Cited Patents: DE 1569727; DE 2719719; FR 2316297; FR 838418

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 14407	A	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB SE

EP 14407	B	G			
----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): CH DE FR GB SE

Abstract (Basic): DE 2904928 A

Solns. of copper phthalocyanine sulphonic acid salts, of formula  $\text{Cu-Pc}(-\text{SO}_3\text{-M}^+)_m(-\text{SO}_2\text{NH}_2)_q$  (I) (in which Cu-Pc is a copper phthalocyanine gp.; m is 1.8-3.0; q is 1.0-2.0; m+q is 2.8-4.0; M<sup>+</sup> is a mixt. of an alkali or NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion and an ion of formula (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>NH)<sup>+m-n</sup>; n is 0.2-2.0; R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are H, 1-4C alkyl or as R<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> is -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-pH; p is 1-6) in water, which may contain up to 10 wt.% organic solvent. Pref. R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

(I) are used in mass- or surface dyeing of paper in blue-green to turquoise shades. They are simple to produce and very low in electrolyte content, giving conc. stable solns.

Title Terms: COPPER; PHTHALOCYANINE; DYE; SOLUTION; LOW; ELECTROLYTIC; CONTENT; DYE; PAPER

Derwent Class: E23; F09

International Patent Class (Additional): C09B-047/08; C09B-047/26;

C09B-067/26; C09B-069/04; D21H-003/80

File Segment: CPI

?

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 014 407**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80100425.0

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 67/26**  
**C 09 B 47/26, D 21 H 3/80**  
**C 09 B 69/04**

(22) Anmeldetag: 28.01.80

(30) Priorität: 09.02.79 DE 2904928

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.08.80 Patentblatt 80/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB SE

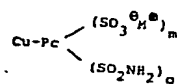
(71) Anmelder: **BAYER AG**  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Groll, Manfred, Dr.**  
Haferkamp 6  
D-5000 Koeln 80(DE)

(72) Erfinder: **Müller, Friedhelm, Dr.**  
Zum Hahnenberg 62  
D-5068 Odenthal(DE)

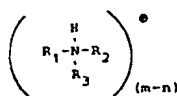
(54) Farbstofflösungen sowie deren Herstellung und Verwendung zum Färben von Papier.

(57) Wässrige Lösungen von Kupferphthalocyaninsulfonsäuresalzen der Formel



in der

Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,  
m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,  
q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,  
mit der Maßgabe, daß die Summe m + q eine Zahl von 2,8 bis 4,0 ist und  
M<sup>⊕</sup> eine Mischung aus A<sub>n</sub><sup>⊕</sup> und einem Ammoniumion der Formel



wobei

A<sup>⊕</sup>für ein Alkali- oder NH<sub>4</sub>-Ion und

n

für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,

m

die oben angegebene Bedeutung hat und

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder einen Rest-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>p</sub>-H undR<sub>3</sub>den Rest -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>p</sub>-H bezeichnen, wobei

p

1,2,3,4,5 oder 6 ist,

Verfahren zur Herstellung dieser Lösungen sowie ihre Verwendung zum Färben von Papier.

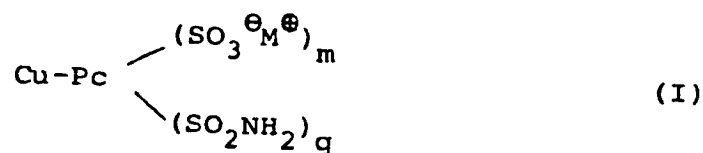
EP 0 014 407 A1

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
PG/Th

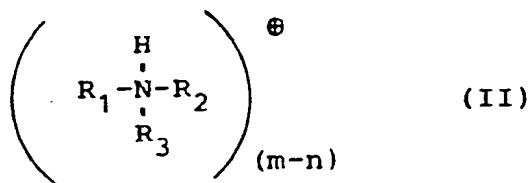
Farbstofflösungen sowie deren Herstellung und Verwendung  
zum Färben von Papier

Die Erfindung betrifft Lösungen von Kupferphthalocyanin-  
sulfonsäuresalzen der Formel



in der

- 5 Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,  
m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,  
q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,  
mit der Maßgabe, daß die Summe  $m + q$  eine Zahl von 2,8  
bis 4,0 ist und  
10  $\text{M}^{\oplus}$  eine Mischung aus  $\text{A}_n^{\oplus}$  und einem Ammoniumion der  
Formel



wobei

$\text{A}^{\oplus}$  für ein Alkali- oder  $\text{NH}_4$ -Ion und

$n$  für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,

5  $m$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$\text{R}_1, \text{R}_2$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder einen Rest  
 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-\text{H}$  und

$\text{R}_3$  den Rest  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-\text{H}$  bezeichnen, wobei

$p$  1,2,3,4,5 oder 6 ist, in Wasser, das bis zu

10 10 % seines Gewichts an organischen Lösungs-

mitteln enthalten kann, Verfahren zur Herstellung

dieser Lösungen und deren Verwendung zum Färben

von Papier.

Von besonderem Interesse sind Lösungen von Kupfer-

15 phthalocyaninsäuresalzen der beschriebenen Art, bei denen

$\text{R}_1, \text{R}_2$  und  $\text{R}_3$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,

$\text{R}_1$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$   $-\text{C}_2\text{H}_5$  und

$\text{R}_1$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$   $-\text{CH}_3$

bezeichnen.

20 Es ist bekannt, daß zum Färben von Papier mehr und mehr  
 fertige Farbstofflösungen eingesetzt werden, da diese bei  
 der Papierfärbung gegenüber Pulverfarbstoffen erhebliche  
 technische Vorteile mit sich bringen. An die Farbstoff-

25 lösungen werden jedoch hinsichtlich der Farbstoffkonzentration,  
 der Lagerstabilität und der Eignung für den Einsatz bei der  
 Herstellung gefärbter Papiere hohe Anforder-

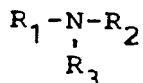
Le A 19 456

rungen gestellt, beispielsweise soll der Elektrolyt-  
gehalt der Lösungen möglichst niedrig sein. Diese  
Forderungen sind oft nicht oder nur unter erheblichen  
Aufwendungen zu erfüllen. Das gilt in besonderem Maße  
5 für blaugrüne bis türkisfarbene Nuancen, die im allge-  
meinen mit Kupferphthalocyaninsulfonsäuren erzielt  
werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstofflösungen erfüllen die ge-  
stellten Forderungen besonders gut. Sie sind darüber  
10 hinaus technisch einfach herzustellen und weisen einen  
besonders geringen Elektrolytgehalt auf.

Zur Herstellung wird Kupferphthalocyanin in üblicher  
Weise mit Chlorsulfonsäure und gegebenenfalls Thionyl-  
chlorid behandelt bis 2,8 bis 4,0 Sulfo-Gruppen, in  
15 das Phthalocyanin-Molekül eingeführt sind, von denen  
0,7 bis 1,5 als Sulfonsäure-Gruppen, die restlichen  
als Sulfonsäurechlorid-Gruppen vorliegen sollen.

Die Sulfierungsschmelze wird auf Eis ausgetragen und die  
ausgefallene Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure  
20 abgesaugt und mit 0,5 %iger eiskalter Salzsäure ge-  
waschen. Die Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure-  
Paste wird in Eiswasser angeschlagen und mit Ammoniak  
und einem Amin der Formel



(III)

worin

- $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die vorstehend genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkalihydroxyd als säurebindenden Mittel, in der gewünschten Konzentration
- 5 zur erfindungsgemäßen Lösung umgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Lösungen eignen sich hervorragend zum Färben von Papier sowohl in der Masse als auch auf der Oberfläche nach den hierfür üblichen Färbeverfahren.

- Unter Verwendung der neuen Farbstofflösungen erhaltene
- 10 Papierfärbungen zeigen im schwach sauren Medium nur einen geringen Farbumschlag nach grün.

Beispiel 1

In 435 g Chlorsulfonsäure werden 57,5 g Kupferphthalocyanin gelöst und etwa 5 Stunden bei 125°C gerührt bis etwa 3,4 Sulfonsäuregruppen in das Phthalocyanin-Molekül eingeführt sind. Man kühlt die Schmelze auf 25°C ab und trägt sie auf Eis aus, wobei die Temperatur der entstehenden Suspension +3°C nicht überschreiten soll, Die ausgefallene Kuperphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure wird abgesaugt und mit etwa 2000 ml 0,3 %iger eiskalter Salzsäure gewaschen.

Die Paste der Kupferphthalocyaninsulfochloridsulfonsäure wird in 100 ml Eiswasser angeschlagen und mit einer Mischung von 70 ml 5n-Ammoniak, 50 ml 2n-Natronlauge und 60 g Tris-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin versetzt. Nun steigert man die Temperatur der Suspension langsam auf 25°C, rührt einige Stunden bei dieser Temperatur, erhitzt zur Beendigung der Reaktion kurz auf 70-80°C. Nach dem Abkühlen neutralisiert man gegebenenfalls mit etwas Tris-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin und klärt, wenn nötig unter Zusatz von etwas Klärhilfe.

Man erhält eine konzentrierte Farbstofflösung des sulfierten Kupferphthalocyanins, die insbesondere für die Färbung von Papier geeignet ist.

Man erhält ähnlich konzentrierte Farbstofflösungen, wenn man das in Absatz 2 genannte Tris-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethyl]-amin durch äquivalente Mengen von 2-(2-Dimethyl-



amino-ethoxy)-ethanol, 2-(2-Diethylaminoethoxy)-ethanol, Dimethylamino-ethanol, Diethylamino-ethanol, Bis-(2-hydroxyethyl)-methylamin, Tris-(2-hydroxyethyl)-amin oder Tris-(2-hydroxypropyl)-amin ersetzt.

5 Beispiel 2

Zu 200 g eines 2,5 %igen Papierbreies, bestehend aus 50 % gebleichten Kiefernsulfit und 50 % gebleichtem Birkensulfit mit einem Malgrad von SR 35<sup>0</sup> werden 10 g einer 0,5 %igen Lösung der Farbstoff-Flüssigeinstellung gemäß Beispiel 1, Absatz 2 unter Rühren zugegeben. Anschließend wird mit 10 g einer 1 %igen Harzleim-Lösung und 20 g einer 1 %igen Aluminiumsulfat-Lösung geleimt und mit 500 g Wasser verdünnt. Nach 15-minütigem Rühren wird der gefärbte Papierbrei auf einen Blattbildner mit Filterpapierunterlage gegossen und abgesaugt. Das Papierblatt wird zwischen zwei Filterpapierblättern und gleichgroßen Filzen in einer Presse abgegauscht und danach auf einem Heißzylinder bei 100<sup>0</sup>C ca. 5 Minuten getrocknet. Man erhält ein brillant türkis gefärbtes Papier.

20 Beispiel 3

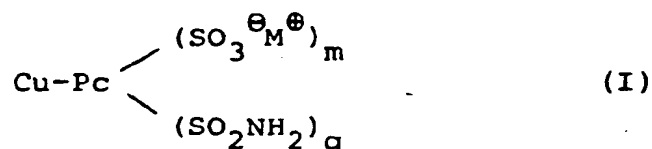
In einer Leimpresenlösung bestehend aus 50 g kationischer Stärke und 20 g Leimungsmittel (ABS-Polymer) verrührt man 10 g der nach Beispiel 1, Absatz 2 erhaltenen Farbstoff-Flüssigeinstellung und färbt die Rohpapiere oder schwach geleimten Papiere bei einer Durchgangsgeschwindigkeit

keit von ca. 5 bis 7 m/min bei 20°C und einem Andruck von ca. 25 %. Man erhält gleichmäßig brillant türkis gefärbte Papiere.

Le A 19 456

Patentansprüche

1. Wäßrige Lösungen von Kupferphthalocyaninsulfonsäure-  
salzen der Formel



5 in der

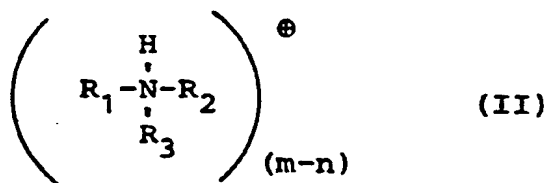
Cu-Pc einen Kupferphthalocyanin-Rest,

m eine Zahl von 1,8 bis 3,0,

q eine Zahl von 1,0 bis 2,0,

mit der Maßgabe, daß die Summe m + q eine Zahl von 2,8  
10 bis 4,0 ist und

M<sup>⊕</sup> eine Mischung aus A<sub>n</sub><sup>⊕</sup> und einem Ammoniumion der  
Formel



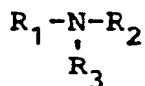
wobei

- 15 A<sup>⊕</sup> für ein Alkali- oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion und  
n für eine Zahl von 0,8 bis 2,0 stehen,  
m die oben angegebene Bedeutung hat und

$R_1, R_2$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder einen Rest  
 $-(CH_2-CH_2-O)_p-H$  und

$R_3$  den Rest  $-(CH_2-CH_2-O)_p-H$  bezeichnen, wobei  
 $p$  1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist.

- 5 2. Wäßrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei  $R_1, R_2$   
 und  $R_3 -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$  bezeichnen.
3. Wäßrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei  $R_1 -CH_2-CH_2-OH$   
 sowie  $R_2$  und  $R_3 - C_2H_5$  bezeichnen.
- 10 4. Wäßrige Lösungen gemäß Anspruch 1, wobei  $R_1 -CH_2-CH_2-OH$   
 sowie  $R_2$  und  $R_3 - CH_3$  bezeichnen.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung von Lösungen gemäß An-  
 spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupfer-  
 phthalocyaninsulfochloridsulfonsäuren mit 2,8 bis  
 4,0 Sulfogruppen, wovon 0,7 bis 1,5 Gruppen in Form  
 von Sulfonsäuregruppen vorliegen, gegebenenfalls  
 unter Zusatz von Alkalihydroxid als säurebindendem  
 Mittel, mit Ammoniak und einem Amin der Formel



worin

- 20  $R_1, R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Be-  
 deutung haben,  
 zur Reaktion bringt.

Le A 19 456

6. Verfahren zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstofflösungen gemäß Anspruch 1 verwendet.

Le A 19 456



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0014407  
Nummer der Anmeldung  
EP 80 10 0425

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - B - 2 719 719</u> (BAYER) * Patentansprüche 1-3; Beispiele *	1-6	C 09 B 67/26 47/26 D 21 H 3/80 C 09 E 69/04
	--		
	<u>DE - A - 1 569 727</u> (BAYER) * Seite 1, Zeilen 1-9 *	1	
	--		
	<u>FR - A - 838 418</u> (I.G. FARBEN) * Seite 1, Zeilen 51-59; Beispiel 13 *	1	
	--		
	<u>FR - A - 2 316 297</u> (CIBA-GEIGY)		
	----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 09 E 47/26 47/24 47/08 47/04 69/04 67/26 67/24
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	05-03-1980		DAUKSCH